

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 31 23 460 C 2

⑮ Aktenzeichen: P 31 23 460.7-45.
⑯ Anmeldetag: 12. 8. 81
⑭ Offenlegungstag: 4. 2. 82
⑫ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 8. 10. 83

⑤ Int. Cl. 2:
C04B 21/06

A 81 F 1/00
B 01 D 23/00
B 01 J 27/18

DE 31 23 460 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑮ Unionspriorität: ⑮ ⑮ ⑮
13.06.80 JP P78918-80

⑮ Patentinhaber:
Mitsubishi Mining & Cement Co. Ltd., Tokyo, JP

⑮ Vertreter:
Strehl, P., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.;
Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Pat.-Anw.,
8000 München

⑮ Erfinder:
Inukai, Takao; Fukuda, Yoshiaki; Dno, Mikiya,
Salzma, JP

⑮ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene
Druckschriften nach § 44 PatG:
Chemie Ingenieur Technik, 1876, S. 327-333;

⑮ Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat

BEST AVAILABLE COPY

BUNDESDRUCKEREI 08. 83 308 140/333 80



31 23 460

1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der gleichförmig im gesamten Inneren des Körpers verteilte endlose feine Poren aufweist, gemäß dem nun

eine Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat mit einem Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 herstellt,
einen porösen Körper aus einem organischen Material, der endlose und feine Porenkanäle aufweist, in die Aufschlammung eintaucht,
den porösen Körper aus organischem Material auf eine Temperatur erhitzt, die ausreicht, um das organische Material unter Bildung von entweichenden gasförmigen Bestandteilen zu zersetzen und gleichzeitig das
amorphe Calciumphosphat thermisch in tertäres Calciumphosphat unter Bildung einer Netzstruktur aus tertärem Calciumphosphat umzuwandeln, und
die Netzstruktur aus tertärem Calciumphosphat unter Bildung eines porösen Sinterkörpers sintert.

dadurch gekennzeichnet, daß man der Aufschlammung von amorphem Calciumphosphat einen Schaumbildner zusetzt und die Aufschlammung vor oder nach dem Eintauchen des porösen Körpers aus organischem Material in die Aufschlammung verschäumt, um zu gewährleisten, daß die Aufschlammung an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet.

2. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den porösen Körper aus organischem Material in einer Atmosphäre mit vermindertem Druck hält, nachdem dieser poröse Körper in die Aufschlammung eingetaucht worden ist.

3. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den porösen Körper aus dem organischen Material mit Etherdampf behandelt, nachdem dieser poröse Körper in die Aufschlammung eingetaucht worden ist.

4. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den porösen Körper aus organischem Material mit Ultraschall behandelt, nachdem dieser poröse Körper in die Aufschlammung eingetaucht worden ist.

5. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zentrifugalkraft auf den porösen Körper aus organischem Material einwirken läßt, nachdem dieser poröse Körper in die Aufschlammung eingetaucht worden ist.

6. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Druckkraft auf den porösen Körper zur Einwirkung bringt, nachdem dieser poröse Körper in die Aufschlammung eingetaucht worden ist.

2

7. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmessung des Querschnitts in jeder Richtung jeder der Poren im Bereich von 0,03 bis 1,2 mm und die Porosität des porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat im Bereich von 40 bis 97% liegt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Körpers aus Calciumphosphat, der gleichförmig im gesamten Inneren des Körpers verteilte endlose feine Poren aufweist, gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Poröse Körper aus Keramik, einschließlich poröse Körper aus Calciumphosphat, wurden bisher als Füllmaterialien, um in Defekte oder Hohlräume von Knochen eingefüllt zu werden, als Träger für Katalysatoren oder als Filtermaterialien angewendet. Derartige keramische Calciumphosphat-Werkstoffe, deren Oxidverhältnisse P_2O_5/CaO bei Werten von 1:1, 1:2, 1:3 und 1:4 liegen, sind beispielsweise aus dem Artikel »Neuere Werkstoffe in der medizinischen Technik«, Chemie-Ing. Techn., 1975, Nr. 8, S. 330, bekannt.

Bei bekannten Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers wird ein organischer poröser Körper aus geschäumtem Polyurethan, der endlose Porenkanäle aufweist, in eine Aufschlammung aus einem Material für Keramik eingetaucht, um zu ermöglichen, daß die Aufschlammung an den Innenwänden der endlosen Porenkanäle anhaftet, und danach wird der organische poröse Körper erhitzt, um das den porösen Körper bildende organische Material zu zersetzen und gleichzeitig das anhaftende Ausgangsmaterial für die Keramik zu sintern, wobei ein poröser Sinterkörper aus Keramik erhalten wird. Bei diesem bekannten Verfahren wird jedoch ein bestimmter Anteil der Porenkanäle in dem organischen porösen Körper häufig durch die Aufschlammung des Materials für die Keramik verstopft. Sobald einmal ein Teil des Porenkanals verstopft ist, wird die Aufschlammung daran gehindert, tiefer in den Kanal hinter dem verstopften Teil einzudringen. Als Ergebnis einer ungleichmäßigen Verteilung der Aufschlammung in den Porenkanälen des organischen porösen Körpers ist es schwierig, einen porösen Sinterkörper aus Keramik herzustellen, der kontinuierliche Poren aufweist, die gleichförmig in dem gebildeten porösen Keramikkörper verteilt sind. Die Neigung zum Verstopfen wird in nachteiliger Weise erhöht, wenn die Porenkanäle des organischen porösen Körpers feiner werden. Im Extremfall kann die Aufschlammung aus keramischem Material praktisch nirgends an den Innenwänden der Porenkanäle anhaften. Wegen dieses Problems des Verstopfens war es nicht möglich, mit Hilfe des bekannten Verfahrens einen porösen Keramikkörper herzustellen, der endlose Poren mit sehr kleinen Abmessungen hatte.

Um diese auf das Verstopfen der Poren zurückgehende Schwierigkeiten zu beseitigen, wurde vorgeschlagen, eine Zentrifugalkraft auf den organischen porösen Körper auszuüben, nachdem dieser in die Aufschlammung aus Keramikmaterial eingetaucht wurde, oder den organischen porösen Körper durch eine Walzenanordnung zu quetschen. Es war jedoch schwierig, durch Anwendung dieser Zentrifugal- oder

31 23 460

3

Quetschmethode die Aufschlammung aus keramischem Material lediglich in dem verstopften Bereich zu entfernen. Durch eine Behandlung mit Hilfe dieser Methoden werden beträchtliche Anteile der Aufschlammung von Keramikmaterial, die an den Innenwänden der Porenkanäle des organischen porösen Körpers haften, entfernt, was zu einer Verminderung der Festigkeit des erhaltenen porösen Keramikkörpers führt. Die Netzstruktur eines so hergestellten porösen Keramik-Sinterkörpers ist daher so schwach, daß sie den bei der praktischen Anwendung wirkenden äußeren Kräften nicht widerstehen kann.

Mit dem Ziel, die Festigkeit des fertigen Produkts aus Keramikmaterial zu erhöhen, hat man versucht, zur Herstellung der Aufschlammung feinere Teilchen des Keramikmaterials zu verwenden.

Wenn jedoch die Viskosität der Aufschlammung durch Anwendung von Teilchen mit geringerer Größe erhöht wird, wird die Tendenz der Aufschlammung, die Poren zu verstopfen, im Gegenteil noch erhöht. Wenn andererseits Keramikteilchen mit größerer Korngröße verwendet werden, um die Dichte der Aufschlammung zu erniedrigen, so wird die Festigkeit des gebildeten porösen Keramikkörpers vermindert. Die Erhöhung der Festigkeit des porösen Körpers steht somit im Widerspruch zu der Verhinderung des Verstopfens in der Herstellungstufe und diese gegensätzlichen Erfordernisse können nicht durch Variation der Korngröße des Keramikmaterials erfüllt werden.

Es wurde außerdem vorgeschlagen, die Innenwände der Porenkanäle des organischen porösen Körpers zu bearbeiten, so daß sie aufgeraut werden, um auf diese Weise ihre Adsorptionseigenschaften zum Festhalten der Aufschlammung aus Keramikmaterial zu verbessern. Dieser Vorschlag bringt den Nachteil mit sich, daß eine zusätzliche Bearbeitungsstufe notwendig ist. Trotzdem kann die Schwierigkeit des Verstopfens der feinen Kanäle des organischen porösen Körpers durch die Aufschlammung aus Keramikmaterial durch diesen Vorschlag nicht gelöst werden.

Wie vorstehend erwähnt wurde, kann bei keinem der bekannten Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers die Aufschlammung aus Keramikmaterial gleichförmig an den Wänden von feinen Porenkanälen des organischen porösen Körpers haften, was auf das Problem des Verstopfens zurückzuführen ist. Gemäß jedem der bisher bekannten Verfahren ist es unmöglich, einen porösen Sinterkörper aus Keramik herzustellen, der ununterbrochene und feine Poren besitzt, die gleichmäßig innerhalb des gesamten porösen Körpers verteilt sind, und der darüber hinaus zufriedenstellende Festigkeit besitzt.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, bei der Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der ununterbrochene und feine Poren aufweist, zu ermöglichen, daß die Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat völlig in die Porenkanäle eindringt und an den Innenwänden auch der feineren Porenkanäle des organischen porösen Körpers haftet, ohne daß die Schwierigkeit des Verstopfens auftritt. Auf diese Weise soll ein poröser Sinterkörper aus Calciumphosphat gebildet werden, der endlose und feine Poren hat, die gleichförmig innerhalb des gesamten porösen Körpers verteilt sind, und dessen Festigkeit hoch genug für alle praktischen Anwendungszwecke ist.

Die vorstehend erläuterte Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

4

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der gleichförmig im gesamten Inneren des Körpers verteilte endlose feine Poren aufweist, gemäß dem man

eine Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat mit einem Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 herstellt, einen porösen Körper aus einem organischen Material, der endlose und feine Porenkanäle aufweist, in die Aufschlammung eintaucht, den porösen Körper aus organischem Material auf eine Temperatur erhitzt, die ausreicht, um das organische Material unter Bildung von entweichenden gasförmigen Bestandteilen zu zersetzen und gleichzeitig das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat unter Bildung einer Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat umzuwandeln, und die Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat unter Bildung eines porösen Sinterkörpers sintert, das

dadurch gekennzeichnet ist, daß man der Aufschlammung von amorphem Calciumphosphat einen Schaumbildner zusetzt und die Aufschlammung vor oder nach dem Eintauchen des porösen Körpers aus organischem Material in die Aufschlammung verschäumt, um zu gewährleisten, daß die Aufschlammung an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird gegenüber den bisher bekannten Verfahren der außerordentliche Vorteil erreicht, daß sich die Poren des organischen Körpers vollständig mit einem feinen Schaum aus der Aufschlammung von amorphem Calciumphosphat füllen und daß darüber hinaus die gesamte Fläche der Innenwände der Poren gleichmäßig mit der Aufschlammung bedeckt wird. Auf diese Weise kann in der späteren Stufe des Erhitzens und Sinterns ein poröser Sinterkörper aus Calciumphosphat gebildet werden, der endlose und feine Poren in gleichförmiger Verteilung innerhalb der gesamten Struktur aufweist und daher bei der praktischen Anwendung ausreichende Porosität und darüber hinaus verbesserte Festigkeit besitzt.

Das erfindungsgemäß verwendete amorphe Calciumphosphat ergibt ein Röntgenbeugungsbild aus breiten und verschwommenen Banden, das die Abwesenheit einer regelmäßigen Anordnung von Atomen zeigt bzw. zeigt, daß die Atome regelmäßig nur in eng begrenzten Bereichen regelmäßig angeordnet sind.

Eine solche Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat kann mit Hilfe des bekannten Naßsyntheseverfahrens hergestellt werden, bei dem eine Phosphationen enthaltende Lösung zu einer Calciumionen enthaltenden Lösung oder einer Suspension einer Calciumverbindung zugefügt wird, wobei das Molverhältnis der Calciumverbindung zu der Phosphorverbindung entsprechend einem Atomverhältnis Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 gehalten wird. Überschüssiges Wasser kann aus der so erhaltenen Lösung von Calciumphosphat durch Entwässerung oder durch Trocknung bei etwa 100°C und anschließende Zugabe eines geeigneten Dispersionsmediums entfernt werden, um die Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat herzustellen, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet ist. Es ist wesentlich, daß das Atomverhältnis (Molverhältnis) von Calcium zu Phos-

31 23 460

5

phor in der Aufschlammung im Bereich von 1,30 bis 1,58 liegt. Wenn das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor weniger als 1,30 beträgt, bildet sich Brushit $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wenn im Gegensatz dazu das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor mehr als 1,58 beträgt, wird der Gehalt an tertiärem Calciumphosphat in dem Fertigprodukt auf weniger als 50% erniedrigt, so daß dieses unbrauchbar wird. Die Teilchen des amorphen Calciumphosphates, die in der mit Hilfe des vorstehend erwähnten Naßverfahrens hergestellten Aufschlammung enthalten sind, sind äußerst fein. Die Teilchengröße ist so fein, daß die durchschnittliche Korngröße etwa 0,05 µm und die maximale Korngröße etwa 0,5 µm betragen. Wenn die Teilchengröße kleiner wird, vergrößert sich die Oberfläche und das Kohäsionsvermögen der Aufschlammung wird stärker. Durch Verwendung einer Aufschlammung, die feinere Teilchen von amorphem Calciumphosphat enthält, wird die Festigkeit des porösen Körpers aus amorphem Calciumphosphat nach der Stufe der thermischen Zersetzung des organischen porösen Körpers und vor der Sinterungsstufe aufgrund der erhöhten Kohäsionskraft der Aufschlammung erhöht. Das Naßsyntheseverfahren wird bevorzugt, weil die Korngröße, Gestalt und Korngrößenverteilung der Teilchen des Calciumphosphats in einfacher Weise geregelt werden können und die Viskosität der Aufschlammung leicht verändert werden kann, so daß eine Aufschlammung erhalten wird, die verbesserte Adhäsionseigenschaften hat und welche Thixotropie zeigt.

Gemäß der Erfindung wird ein Schaumbildner (Schäumungsmittel) zu der vorstehend beschriebenen Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat zugesetzt und diese Aufschlammung wird vor oder nach dem Eintauchen des porösen Trägerkörpers aus organischem Material verschäumt. Das Verschäumen der Aufschlammung kann erfolgen, indem die Aufschlammung einfach gerührt wird oder indem der poröse Körper aus dem organischen Material komprimiert und danach expandiert wird, während er in die Aufschlammung eingetaucht wird. Die Zugabe eines Schaumbildners ist ein charakteristisches Merkmal der Erfindung. Durch die Zugabe des Schaumbildners wird in der Aufschlammung von Calciumphosphat ein sehr feiner Schaum gebildet. Da dieser sehr feine Schaum in die feinen Porenkanäle des organischen porösen Körpers eindringt, wird verhindert, daß die Kanäle sich mit dichter Aufschlammung anfüllen und dadurch verstopft werden. Die in die Porenkanäle des organischen porösen Körpers eindringenden feinen Schaumbblasen vereinigen sich miteinander und einige brechen auf, wenn sie in Kontakt mit den Wänden der Porenkanäle kommen, so daß die geschäumte Aufschlammung an den Wänden haftet. Infolgedessen wird die Gesamtoberfläche der Kanäle durch die aneinander gelagerten Schaumbblasen der Aufschlammung überzogen. Das Adhäsionsvermögen der Aufschlammung wird verbessert, wenn eines der nachstehend genannten oberflächenaktiven Mittel als Schaumbildner verwendet wird. Wenn die Größe des Schaums gering ist, wird die Eintauchstufe unter vermindertem Druck durchgeführt, um den Schaum bis zu einem größeren Volumen zu expandieren, so daß die Ausbildung einer kontinuierlichen Aneinanderlagerung von Schaumbblasen auf der gesamten Oberfläche der Innenwände der Kanäle erleichtert wird. Nach dem Eintauchen in die geschäumte Aufschlammung oder nach dem Aufschäumen der Aufschlammung anschließend an das Eintauchen des

6

organischen porösen Körpers in diese kann der poröse Körper aus organischem Material mit Hilfe eines Zentrifugalabscheiders behandelt oder durch eine Walzenanordnung geführt werden, um die Menge der an den Wänden der Porenkanäle haftenden Aufschlammung zu regeln. Selbst wenn jedoch erfindungsgemäß eine solche Zentrifugal- oder Quetschbehandlung durchgeführt wird, wird der Schaum aus der Aufschlammung in Kanälen zurückgehalten, so daß eine übermäßige Entfernung der Aufschlammung, die sonst bei den bekannten Verfahren beobachtet wird, vermieden wird. Obwohl der aus der Aufschlammung gebildete Schaum unter Ausbildung eines kontinuierlichen Blasenfilms, der die Wände der Kanäle bedeckt, miteinander kombiniert wird und ein Teil des Schaums der mit der Oberfläche der Wände in Kontakt kommt, aufbricht, wobei er, wie vorstehend erwähnt, an den Wänden anhaftet, wird in dieser Stufe noch kein kontinuierlicher Film ausgebildet, der innig an den Wänden der Kanäle anhaftet. Der gesamte Schaum bricht in der nachstehenden Heizstufe auf, in der das Dispersionsmedium der Aufschlammung verdampft wird und amorphes Calciumphosphat an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet, so daß eine kontinuierliche Netzstruktur aus Calciumphosphat gebildet wird.

Das den porösen Trägerkörper bildende organische Material wird durch Erhitzen im allgemeinen bei etwa 300°C unter Ausbildung von Rauch zersetzt, wobei eine Netzstruktur aus amorphem Calciumphosphat zurückbleibt. Vor der Heizstufe kann der Schaum durch Behandlung mit Ätherdampf oder durch Behandlung mit Ultraschall zerbrochen werden.

Durch Erhitzen des amorphen Calciumphosphats auf eine Temperatur von mehr als 800°C tritt eine Umlagerung der Kristallstruktur ein, wobei das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat umgelagert wird. Durch diese Umlagerung der Kristallstruktur wird die Sinterung weiter gefördert, so daß tertiäres Calciumphosphat mit höherer Festigkeit erhalten wird. Außerdem wird erfindungsgemäß ein poröses organisches Material mit endlosen Porenkanälen verwendet, so daß die Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat, die durch die Anwendung des organischen Materials ausgebildet wird, einen großen Oberflächenbereich aufweist. Der Wassergehalt wird dabei ausreichend verdampft, wobei ein Sinterkörper aus tertiärem Calciumphosphat mit hoher Festigkeit gebildet wird. Wenn auch der obere Grenzwert der Sinterungstemperatur nicht kritisch ist, vorausgesetzt, daß das Calciumphosphat nicht zersetzt oder geschmolzen wird, sollte vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen vorzugsweise die Sinterungstemperatur niedriger als 1400°C sein.

Zu Beispielen für bevorzugte organische poröse Körper mit endlosen und feinen Porenkanälen, die für die Zwecke der Erfindung verwendet werden können, gehören Polyurethan-Schaumstoffe und Schaumstoffe aus Vinylpolymeren. Es ist erwünscht, daß die Querschnittsabmessungen der Porenkanäle der organischen porösen Körper im Bereich von 0,05 bis 1,5 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,7 mm, liegen. Wenn der Querschnitt in irgendeinem Teil der Kanäle weniger als 0,05 mm beträgt, so besteht in einem solchen Teil die Tendenz, daß er durch die Aufschlammung von Calciumphosphat verstopft wird.

Wenn im Gegenteil der Querschnitt in irgendeinem Teil der Kanäle 1,5 mm überschreitet, wird die Festigkeit des entsprechenden Teils des fertigen

31 23 460

7

porösen Körpers aus Calciumphosphat auf einen unzufriedenstellenden Wert erniedrigt.

Zu Schaumbildnern, die der Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat zugesetzt werden, gehören oberflächenaktive Mittel mit Schaumbildungseigenschaften. Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten oberflächenaktiven Mittel umfassen anionische oberflächenaktive Mittel, kationische oberflächenaktive Mittel, nichtionische oberflächenaktive Mittel und in nicht-wässrigen Dispersionsmedien wirksame oberflächenaktive Mittel.

Zu den anionischen oberflächenaktiven Mitteln gehören Seifen von Fettsäuren, wie Natriumlaurat, Natriummyristat und Natriumoleat, Alkylsulfate, wie Natriundecylsulfat und Natriumhexadecylsulfat, und geradkettige Alkylbenzolsulfate.

Zu geeigneten kationischen oberflächenaktiven Mitteln gehören quarternäre Ammoniumsalze, wie Benzyltrimethylammoniumchlorid und Dodecyltrimethylammoniumbromid, sowie Amidsalze bzw. Amide, wie Diäthylaminoäthylethylamid. Zu nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln gehören Polyoxyäthylalkyläther, wie Äthylenoxid-Additionsprodukte von Laurylalkohol, Stearylalkohol und Cetylalkohol, Polyoxyäthylsorbitan-monooläylester, wie Sorbitan-monolaurat-polyglycoläther und Sorbitan-monooläylester-polyglycoläther, sowie Zuckrester. Zu in nicht wässrigen Dispersionsmedien wirksamen oberflächenaktiven Mitteln gehören Fettsäure-dodecylammoniumverbindungen und Natriumdioctylsulfosuccinat.

Der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Keramik-Sinterkörper ist ausreichend fest für praktische Anwendungszwecke und besitzt in dem gesamten porösen Körper gleichförmig verteilte endlose und feine Poren, wobei die Querschnittsabmessungen in jeder Richtung jeder dieser Poren im Bereich von 0,01 bis 1,3 mm liegen und die Porosität des porösen Körpers im Bereich von 70 bis 97% liegt. Der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene poröse Körper aus Calciumphosphat kann nicht nur als Füll- und als Träger für Katalysatoren eingesetzt werden, sondern eignet sich auch für biologische Anwendungszwecke einschließlich zur Anwendung als Träger für Kulturmedien zur Züchtung von Mikroorganismen oder lebenden Zellen oder als Implantationsmaterial zum Füllen von Defekten oder Hohlräumen in Knochen oder zur Substitution von entfernten Knochen.

Die Erfindung wird nachstehend ausführlicher unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben.

Beispiel 1

Lösungen von Phosphorsäure wurden tropfenweise zu Suspensionen von Calciumhydroxid gegeben und der pH-Wert des Reaktionsgemisches wurde eingestellt, wobei Lösungen von amorphem Calciumphosphat hergestellt wurden, deren Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor 1,30, 1,50 bzw. 1,58 betrug. Jede dieser Lösungen wurde entwässert und getrocknet, um pulverförmiges Calciumphosphat herzustellen, welches dann fein pulverisiert wurde. Jedes der erhaltenen Pulver wurde mit Wasser vermischt, um Calciumphosphat-Aufschlammungen A, B und C herzustellen. Gekennzeichnet davon wurden Calciumhydrogenphosphat und Calciumcarbonat in einem vorbestimmten Mengenverhältnis miteinander vermischt und das Gemisch wurde zwei Stunden unter Bildung von tertiärem Calciumphosphat bei 1300°C kalzinieren. Das so erhaltene tertiäre Calciumphosphat wurde mit Wasser

8

vermischt und in eine Kugelmühle (pot mill) gegeben, wo es einen Tag lang pulverisiert wurde. Auf diese Weise wurde die Aufschlammung von tertiärem Calciumphosphat D erhalten.

1 Gew.-Teil Polyoxyäthylsorbitan-monolaurat wurde zu Gew.-Teilen jeder der vorstehend erhaltenen Aufschlammung als Schaumbildner zugesetzt. Ein Polyurethan-Schaumstoff mit endlosen Porenkanälen, deren durchschnittliche Querschnittsabmessung 0,5 mm betrug, wurde in jede der Aufschlammungen eingetaucht. Der Schwamm wurde in jeder Aufschlammung wiederholt zusammengepreßt und expandieren gelassen, um zu ermöglichen, daß die Aufschlammung in die Kanäle eindrang und dort geschäumt wurde. Jeder der mit der jeweiligen Aufschlammung getränkte Schaumstoff wurde einen Tag lang bei 100°C getrocknet und danach zwei Stunden bei 1100°C gesintert, um durch das Erhitzen das Polyurethan zu zersetzen und gleichzeitig das Phosphat unter Bildung eines porösen Sinterkörpers zu sintern.

Aus den Aufschlammungen A, B und C erhaltenen porösen Sinterkörper hatten endlose Poren (durchschnittlicher Porenquerschnitt: 0,35 mm, Porosität: 90%) und enthielt nur wenige geschlossene Zellen. Durch Aufnahme des Röntgenbeugungsbildes wurde gefunden, daß fast alle Teile der aus den Aufschlammungen A und B erhaltenen porösen Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat bestanden und daß mehr als 50% der aus Aufschlammung C gebildeten porösen Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat bestand. Jedoch die aus Aufschlammung D erhaltene poröse Netzstruktur wurde durch das Sintern nicht geschmolzen, wenn sie auch ein ähnliches Aussehen hatte wie die Netzstruktur, die aus den Aufschlammungen A, B und C erhalten wurden. Die aus Aufschlammung D erhaltene poröse Netzstruktur hatte unzufriedenstellende Festigkeit für praktische Anwendungszwecke und zerbrach beim Anfassen mit den Fingern.

Beispiel 2

Eine Lösung von Calciumnitrat wurde mit wässrigem Ammoniak vermischt, um ihren pH-Wert auf 9 einzustellen, wonach Ammoniumphosphat zugesetzt wurde, bis das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor einen Wert von 1,50 erreichte. Das Gemisch wurde entwässert und ausreichend mit Wasser gewaschen, wobei pulverförmiges amorphes Calciumphosphat erhalten wurde, welches dann mit Wasser vermischt wurde, um Aufschlammung A zu bilden. Zu 100 Gew.-Teilen dieser Aufschlammung A wurde 0,5 Gew.-Teil des gleichen Schaumbildners wie in Beispiel 1 zugesetzt, um Aufschlammung B auszubilden.

Ein Schaumstoff aus einem Polyvinyl-Polymeren mit endlosen Porenkanälen, deren durchschnittlicher Querschnitt 0,1 mm betrug, wurde in jede der Aufschlammungen A und B eingetaucht. Die Schaumstoffe wurden in jeder Aufschlammung wiederholt zusammengepreßt und dann expandieren gelassen, um zu ermöglichen, daß die Aufschlammung in die Kanäle eindrang. Durch die wiederholten Kompressions- und Expansions-Vorgänge wurde die Aufschlammung B in den Kanälen des porösen Körpers aus dem Polyvinyl-Polymeren aufgeschäumt.

Nach der eintägigen Trocknung bei 100°C wurde jeder der mit den Aufschlammungen A und B getränkten Schaumstoffe (Schwämme) bei 1200°C eine Stunde lang gesintert, um das organische Material zu zersetzen und gleichzeitig die Teilchen von Calcium-

31 23 460

9

phosphat zu sintern. Die Poren des aus Aufschlammung A erhaltenen Sinterkörpers waren aufgrund des Verstopfens durch die Aufschlammung unterbrochen. Im Gegensatz dazu waren die Poren des aus Aufschlammung B erhaltenen Sinterkörpers innerhalb des gesamten porösen Körpers kontinuierlich und dieser Körper bestand praktisch in sämtlichen Bereichen aus tertiärem Calciumphosphat.

Beispiel 3

Eine 0,5%ige wässrige Lösung von Saponin wurde auf jeden von mehreren Polyurethan-Schaumstoffen mit endlosen Porenkanälen aufgestrichen, wobei Polyurethan-Schaumstoffe (bzw. Schwämme) verwendet wurden, deren Porenquerschnitte 3,0, 1,5 bzw. 0,4 mm betrugen. Außerdem wurde die gleiche Verfahrensweise unter Verwendung von Schaumstoffen aus Polyvinyl-Polymeren mit kontinuierlichen Porenkanälen wiederholt, deren Porenquerschnitte 0,5 bzw. 0,04 mm betrugen. Nach dem wiederholten Komprimieren und anschließenden Expandieren der Schaumstoffe, um die Innenwände der Porenkanäle durch den aggregierten Schaum zu bedecken, wurde jeder Schaumstoff mit Hilfe einer Walzenanordnung gequetscht, um überschüssige Saponin-Lösung zu entfernen. Dann wurden diese Schaumstoffe in die in dem vorhergehenden Beispiel 2 hergestellten Aufschlämmungen eingetaucht und mit der Aufschlammung getränkt, anschließend durch eine Walzenanordnung geführt, um die überschüssige Aufschlammung zu entfernen, wobei Schaumstoffe aus Polyurethan und dem Polyvinyl-Polymeren erhalten wurden, in denen die Wände der Porenkanäle mit der Aufschlammung imprägniert waren. Diese Schaumstoffe wurden eine Stunde auf 1300°C erhitzt,

10

um das organische Material zu entfernen und gleichzeitig das anorganische Material zu sintern.

Der unter Verwendung des Schaumstoffes aus Vinylpolymerem erhaltene poröse Sinterkörper hatte kontinuierliche Porenkanäle, deren Querschnitt 0,04 mm betrug und schloß unterbrochene Bereiche ein, die den Teilen der Kanäle des organischen Schaumstoffmaterials entsprachen, die wegen der Feinheit der Kanäle nicht mit der Aufschlammung imprägniert worden sind. Dieser poröse Sinterkörper eignete sich jedoch für einige praktische Anwendungszwecke und zeigte einen durchschnittlichen Querschnitt der Poren von 0,03 mm und eine Porosität von 45%.

Der poröse Sinterkörper, der unter Verwendung des Polyurethan-Schaumstoffes mit kontinuierlichen Porenkanälen, deren Querschnitt 3,0 mm betrug, erhalten wurde, besaß kontinuierliche bzw. endlose Poren mit einem durchschnittlichen Querschnitt von 2,19 mm und hatte eine Porosität von 98%. Die Netzstruktur dieses porösen Körpers war schwächer als die mit anderen Proben erhaltenen, wurde jedoch als geeignet für einige Anwendungszwecke angesehen.

Die porösen Sinterkörper, die unter Verwendung der Schaumstoffe aus Polyurethan mit Porenquerschnitten von 1,5 mm bzw. 0,4 mm erhalten wurden und die porösen Sinterkörper, die unter Verwendung des Schaumstoffes aus dem Polyvinyl-Polymeren mit einem Porenquerschnitt von 0,05 mm erhalten wurden, besaßen kontinuierliche bzw. endlose Poren mit durchschnittlichen Porenquerschnitten von 1,01 mm, 0,3 mm bzw. 0,04 mm und hatten Porositäten von 95%, 90% bzw. 51%. Die zuletzt beschriebenen drei porösen Sinterkörper zeigten ausreichende Festigkeit für jeden praktischen Anwendungszweck.

⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑩ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3123460 A1

⑫ Aktenzeichen:
⑬ Anmeldetag:
⑭ Offenlegungstag:

P 31 23 460.7-45
12. 6. 81
4. 2. 82

⑮ Int. Cl. 3:
C 04 B 21/06

A 61 F 1/00
A 61 K 33/42
B 01 J 27/18
C 12 N 1/00
B 01 D 39/20

DE 3123460 A1

⑯ Unionspriorität: ⑰ ⑱ ⑲
13.06.80 JP P78918-B0

⑳ Erfinder:

Inukai, Takao; Fukuda, Yoshiaki; Ono, Mikiya, Saitama, JP

㉑ Anmelder:

Mitsubishi Mining & Cement Co. Ltd., Tokyo, JP

㉒ Vertreter:

von Föner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Strehl, P., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉓ Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat

Ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der endlose und feine Poren in gleichförmiger Verteilung innerhalb des gesamten porösen Körpers aufweist, wird zur Verfügung gestellt. Dieses Verfahren umfaßt folgende Stufen: Herstellung einer Aufschlämmlung aus amorphem Calciumphosphat mit einem Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58, Zugabe eines Schaumbildners zu dieser Aufschlämmlung, Eintauchen eines porösen Körpers aus organischem Material, der endlose und feine Porenkanäle besitzt, in diese Aufschlämmlung, bevor die Aufschlämmlung aufgeschäumt wird oder nachdem die Aufschlämmlung aufgeschäumt wurde, um zu ermöglichen, daß die Aufschlämmlung an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet, Erhitzen des porösen Körpers aus organischem Material auf eine Temperatur die hoch genug ist, um das organische Material unter Bildung von gasförmigen Bestandteilen zu zersetzen und gleichzeitig das amorphe Calciumphosphat thermisch in kristallines Calciumphosphat unter Ausbildung einer Netzstruktur aus kristallinem Calciumphosphat umzuwandeln, und Sinterung der Netzstruktur aus kristallinem Calciumphosphat zur Bildung des porösen Sinterkörpers.
(31 23 460 - 04.02.1982)

DE 3123460 A1



PATENTANWÄLTE

3123460

SCHIFF v. FÜNER STREHL SCHÜBEL-HOPF EBBINGHAUS FINCK

MARIAHILFPLATZ 2 & 3, MÜNCHEN 95
 POSTADRESSE: POSTFACH 98 0160, D-8000 MÜNCHEN 95

ALSO PROPORTIONAL REPRESENTATION
 BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

KARL LUDWIG SCHIFF (1904-1974)
 DIPL. CHEM. DR. ALEXANDER V. FÜNER
 DIPL. ING. PETER STREHL
 DIPL. CHEM. DR. IRISULA SCHÜBEL-HOPF
 DIPL. ING. DIETER EBBINGHAUS
 DR. ING. DIETER FINCK

TELEFON (089) 492084
 TELEK 5-33005 AURD 5
 TELEGRAMME AUROMARCPAT MÜNCHEN

MITSUBISHI MINING &
 CEMENT CO., LTD.

DEA-13 574

12. Juni 1981

Verfahren zur Herstellung eines porösen
Sinterkörpers aus Calciumphosphat

PATENTANSPRÜCHE

=====

1. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der gleichförmig im gesamten Inneren des Körpers verteilte endlose feine Poren aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat mit einem Molverhältnis von Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 herstellt,
- b) der Aufschlammung einen Schaumbildner zusetzt,
- c) einen porösen Körper aus einem organischen Material, der endlose und feine Porenkanäle aufweist, in die Aufschlammung eintaucht, bevor die Aufschlammung verschäumt wird oder nachdem

130065/0941

X

3123460

- 2 -

die Aufschlammung verschäumt wurde, um zu gewährleisten, daß die Aufschlammung an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet,

d) den porösen Körper aus organischem Material auf eine Temperatur erhitzt, die ausreicht, um das organische Material unter Bildung von entweichenden gasförmigen Bestandteilen zu zersetzen und gleichzeitig das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat unter Bildung einer Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat umzuwandeln, und

e) die Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat unter Bildung eines porösen Sinterkörpers sintert.

2. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend an die Eintauchstufe c), in welcher das Anhaften der Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat an den Innenwänden der Porenkanäle bewirkt wird, in einer weiteren Verfahrensstufe den porösen Körper aus organischem Material in einer Atmosphäre mit vermindertem Druck hält.

3. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend an die Eintauchstufe c), in der das Anhaften der Aufschlammung aus amorphem Calcium-

130065/0941

X

3123460

- 3 -

phosphat an den Innenwänden der Porenkanäle bewirkt wird, in einer weiteren Verfahrensstufe den porösen Körper aus dem organischen Material mit Ätherdampf behandelt.

4. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man anschließend an die Eintauchstufe c), in der das Anhaften der Aufschlämmung aus amorphem Calciumphosphat an den Innenwänden der Porenkanäle bewirkt wird, in einer weiteren Verfahrensstufe den porösen Körper aus organischem Material mit Ultraschall behandelt.

5. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man anschließend an die Eintauchstufe c), in der das Anhaften der Aufschlämmung aus amorphem Calciumphosphat an den Innenwänden der Porenkanäle bewirkt wird, in einer weiteren Verfahrensstufe eine Zentrifugalkraft auf den porösen Körper aus organischem Material einwirken läßt.

6. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , daß man anschließend an die Eintauchstufe c), in der das Anhaften der Aufschlämmung aus amorphem Calciumphosphat an den Innenwänden

130065/0941

X

12.05.01

3123460

der Porenkanäle bewirkt wird, in einer weiteren Verfahrensstufe eine Druckkraft auf den porösen Körper zur Einwirkung bringt.

7. Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmessung des Querschnitts in jeder Richtung jeder der Poren im Bereich von 0,03 bis 1,2 mm und die Porosität des porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat im Bereich von 40 bis 97 % liegt.

130065/0941



DEA-9123460

- 5 -

BESCHREIBUNG
=====

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Körpers aus Calciumphosphat und speziell ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der endlose und feine Poren in gleichförmiger Verteilung in dem gesamten Körper aufweist.

Poröse Körper aus Keramik, einschließlich poröse Körper aus Calciumphosphat, wurden bisher als Füllmaterialien, um in Defekte oder Hohlräume von Knochen eingefüllt zu werden, als Träger für Katalysatoren oder als Filtermaterialien angewendet.

Bei den bekannten Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers wird ein organischer poröser Körper aus geschäumtem Polyurethan, der endlose Porenkanäle aufweist, in eine Aufschlammung aus einem Material für Keramik eingetaucht, um zu ermöglichen, daß die Aufschlammung an den Innenwänden der endlosen Porenkanäle anhaftet, und danach wird der organische poröse Körper erhitzt, um das den porösen Körper bildende organische Material zu zersetzen und gleichzeitig das anhaftende Ausgangsmaterial für die Keramik zu sintern, wobei ein poröser Sinterkörper aus Keramik erhalten wird. Bei diesem bekannten Verfahren wird jedoch ein bestimmter Anteil der Porenkanäle in dem organischen porösen Körper häufig durch die Aufschlammung des Materials für die Keramik verstopft. Sobald einmal ein Teil des Porenkanals verstopft ist, wird die Aufschlammung daran gehindert, tiefer in den Kanal hinter dem verstopften Teil einzudringen. Als Ergebnis einer ungleichmäßigen Verteilung der Aufschlammung in den Porenkanälen des organischen porösen Körpers ist es schwierig, einen porösen Sinterkörper aus Keramik herzustellen, der kontinuierliche Poren aufweist, die gleichförmig in dem gebilde-

130065/0941

X

10 10 10

3123460

ten porösen Keramikkörper verteilt sind. Die Neigung zum Verstopfen wird in nachteiliger Weise erhöht, wenn die Porenkanäle des organischen porösen Körpers feiner werden. Im Extremfall kann die Aufschlammung aus keramischem Material praktisch nirgends an den Innenwänden der Porenkanäle anhaften. Wegen dieses Problems des Verstopfens war es nicht möglich, mit Hilfe des bekannten Verfahrens einen porösen Keramikkörper herzustellen, der endlose Poren mit sehr kleinen Abmessungen hatte.

Um diese auf das Verstopfen der Poren zurückgehende Schwierigkeiten zu beseitigen, wurde vorgeschlagen, eine Zentrifugalkraft auf den organischen porösen Körper auszuüben, nachdem dieser in die Aufschlammung aus Keramikmaterial eingetaucht wurde, oder den organischen porösen Körper durch eine Walzenanordnung zu quetschen. Es war jedoch schwierig, durch Anwendung dieser Zentrifugal- oder Quetschmethode die Aufschlammung aus keramischem Material lediglich in dem verstopften Bereich zu entfernen. Durch eine Behandlung mit Hilfe dieser Methoden werden beträchtliche Anteile der Aufschlammung von Keramikmaterial, die an den Innenwänden der Porenkanäle des organischen porösen Körpers haften, entfernt, was zu einer Verminderung der Festigkeit des erhaltenen porösen Keramikkörpers führt. Die Netzstruktur eines so hergestellten porösen Keramik-Sinterkörpers ist daher so schwach, daß sie den bei der praktischen Anwendung wirkenden äußeren Kräften nicht widerstehen kann.

Mit dem Ziel, die Festigkeit des fertigen Produkts aus Keramikmaterial zu erhöhen, hat man versucht, zur Herstellung der Aufschlammung feinere Teilchen des Keramikmaterials zu verwenden.

Wenn jedoch die Viskosität der Aufschlammung durch Anwendung von Teilchen mit geringerer Größe erhöht wird, wird die Tendenz der Aufschlammung, die Poren zu verstopfen, im Ge-

130065/0941

X

3123460

- 7 -

genteil noch erhöht. Wenn andererseits Keramikteilchen mit größerer Korngröße verwendet werden, um die Dichte der Aufschlammung zu erniedrigen, so wird die Festigkeit des gebildeten porösen Keramikkörpers vermindert. Die Erhöhung der Festigkeit des porösen Körpers steht somit im Widerspruch zu der Verhinderung des Verstopfens in der Herstellungsstufe und diese gegensätzlichen Erfordernisse können nicht durch Variation der Korngröße des Keramikmaterials erfüllt werden.

Es wurde außerdem vorgeschlagen, die Innenwände der Porenkanäle des organischen porösen Körpers zu bearbeiten, so daß sie aufgerauht werden, um auf diese Weise ihre Adsorptionseigenschaften zum Festhalten der Aufschlammung aus Keramikmaterial zu verbessern. Dieser Vorschlag bringt den Nachteil mit sich, daß eine zusätzliche Bearbeitungsstufe notwendig ist. Trotzdem kann die Schwierigkeit des Verstopfens der feinen Kanäle des organischen porösen Körpers durch die Aufschlammung aus Keramikmaterial durch diesen Vorschlag nicht gelöst werden.

Wie vorstehend erwähnt wurde, kann bei keinem der bekannten Verfahren zur Herstellung eines porösen Keramikkörpers die Aufschlammung aus Keramikmaterial gleichförmig an den Wänden von feinen Porenkanälen des organischen porösen Körpers haften, was auf das Problem des Verstopfens zurückzuführen ist. Gemäß jedem der bisher bekannten Verfahren ist es unmöglich, einen porösen Sinterkörper aus Keramik herzustellen, der ununterbrochene und feine Poren besitzt, die gleichmäßig innerhalb des gesamten porösen Körpers verteilt sind, und der darüber hinaus zufriedenstellende Festigkeit besitzt.

130065/0941

X

3123460

Der Erfindung liegt somit die vorherrschende Aufgabe zugrunde, bei der Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der ununterbrochene und feine Poren aufweist, zu ermöglichen, daß die Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat an den Innenwänden auch der feineren Porenkanäle des organischen porösen Körpers anhaftet, ohne daß die Schwierigkeit des Verstopfens auftritt.

Es ist ferner Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat anzugeben, der endlose und feine Poren hat, die gleichförmig innerhalb des gesamten porösen Körpers verteilt sind.

Gemäß der Erfindung soll ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat geschaffen werden, dessen Festigkeit hoch genug für alle praktischen Anwendungszwecke ist.

Die vorstehenden und andere Aufgaben der Erfindung sowie die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgaben sind aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines porösen Sinterkörpers aus Calciumphosphat, der gleichförmig im gesamten Inneren des porösen Körpers verteilte endlose und feine Poren aufweist, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat mit einem Molverhältnis (Atomverhältnis) von Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 aufweist, dieser Aufschlammung einen Schaumbildner zusetzt, einen porösen Körper aus einem organischen Material, der endlose feine Porenkanäle besitzt, in diese Aufschlammung eintaucht, bevor diese Aufschlammung verschäumt oder nachdem diese Aufschlammung verschäumt wurde, um zu ermöglichen, daß die Aufschlammung an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet, den porösen Körper aus organischem Material auf eine Temperatur erhitzt, die so hoch ist, daß das organische Material unter Bildung gasförmiger (bzw. rauchartiger)

130065/0941



3123460

Bestandteile, die entweichen, zersetzt wird und gleichzeitig das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat unter Ausbildung einer Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat umgewandelt wird, und die Netzstruktur unter Ausbildung des porösen Sinterkörpers sintert.

Das erfindungsgemäß verwendete amorphe Calciumphosphat ergibt ein Röntgenbeugungsbild aus breiten und verschwommenen Banden, das die Abwesenheit einer regelmäßigen Anordnung von Atomen zeigt bzw. zeigt, daß die Atome regelmäßig nur in eng begrenzten Bereichen regelmäßig angeordnet sind.

Eine solche Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat kann mit Hilfe des bekannten Naßsyntheseverfahrens hergestellt werden, bei dem eine Phosphationen enthaltende Lösung zu einer Calciumionen enthaltenden Lösung oder einer Suspension einer Calciumverbindung zugefügt wird, wobei das Molverhältnis der Calciumverbindung zu der Phosphorverbindung entsprechend einem Atomverhältnis Calcium zu Phosphor im Bereich von 1,30 bis 1,58 gehalten wird. Überschüssiges Wasser kann aus der so erhaltenen Lösung von Calciumphosphat durch Entwässerung oder durch Trocknung bei etwa 100°C und anschließende Zugabe eines geeigneten Dispersionsmediums entfernt werden, um die Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat herzustellen, die für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet ist. Es ist wesentlich, daß das Atomverhältnis (Molverhältnis) von Calcium zu Phosphor in der Aufschlammung im Bereich von 1,30 bis 1,58 liegt. Wenn das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor weniger als 1,30 beträgt, bildet sich Brushit $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Wenn im Gegensatz dazu das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor mehr als 1,58 beträgt, wird der Gehalt an tertiärem Calciumphosphat in dem Fertigprodukt auf weniger als 50% erniedrigt, so daß dieses unbrauchbar wird. Die Teilchen des amorphen Calciumphosphats, die in der mit Hilfe des vorstehend erwähnten Naßverfahrens hergestellten Aufschlamm-

130065/0941

3123460

10

nung enthalten sind, sind äußerst fein. Die Teilchengröße ist so fein, daß die durchschnittliche Korngröße etwa $0,05 \mu\text{m}$ und die maximale Korngröße etwa $0,5 \mu\text{m}$ betragen. Wenn die Teilchengröße kleiner wird, vergrößert sich die Oberfläche und das Kohäsionsvermögen der Aufschlammung wird stärker. Durch Verwendung einer Aufschlammung, die feinere Teilchen von amorphem Calciumphosphat enthält, wird die Festigkeit des porösen Körpers aus amorphem Calciumphosphat nach der Stufe der thermischen Zersetzung des organischen porösen Körpers und vor der Sinterungsstufe aufgrund der erhöhten Kohäsionskraft der Aufschlammung erhöht. Das Naßsyntheseverfahren wird bevorzugt, weil die Korngröße, Gestalt und Korngrößenverteilung der Teilchen des Calciumphosphats in einfacher Weise geregelt werden können und die Viskosität der Aufschlammung leicht verändert werden kann, so daß eine Aufschlammung erhalten wird, die verbesserte Adhäsionseigenschaften hat und welche Thixotropie zeigt.

Gemäß einem wichtigen Gesichtspunkt der Erfindung wird ein Schaumbildner (Schäumungsmittel) zu der vorstehend beschriebenen Aufschlammung aus amorphem Calciumphosphat zugesetzt und der poröse Trägerkörper aus organischem Material wird vor oder nach dem Aufschäumen der Aufschlammung in diese Aufschlammung eingetaucht. Die Aufschlammung kann geschäumt werden, indem die Aufschlammung einfach gerührt wird oder indem der poröse Körper aus dem organischen Material komprimiert und danach expandiert wird, während er in die Aufschlammung eingetaucht wird. Die Zugabe eines Schaumbildners ist ein wichtiges charakteristisches Merkmal der Erfindung. Durch die Zugabe des Schaumbildners wird in der Aufschlammung von Calciumphosphat ein sehr feiner Schaum gebildet. Da dieser sehr feine Schaum in die feinen Porenkanäle des organischen porösen Körpers eindringt, wird verhindert, daß die Kanäle sich mit dichter Aufschlammung anfüllen und dadurch verstopft werden. Die in die Porenkanäle des organischen porösen Körpers eindringenden feinen

130065/0941

X

3123460

- 11 -

Schaumblasen vereinigen sich miteinander und einige brechen auf, wenn sie in Kontakt mit den Wänden der Porenkanäle kommen, so daß die geschäumte Aufschlammung an den Wänden haftet. Infolgedessen wird die Gesamtoberfläche der Kanäle durch die aneinander gelagerten Schaumblasen der Aufschlammung überzogen. Das Adhäsionsvermögen der Aufschlammung wird verbessert, wenn eines der nachstehend genannten oberflächenaktiven Mittel als Schaumbildner verwendet wird. Wenn die Größe des Schaums gering ist, wird die Eintauchstufe unter vermindertem Druck durchgeführt, um den Schaum bis zu einem größeren Volumen zu expandieren, so daß die Ausbildung einer kontinuierlichen Aneinanderlagerung von Schaumblasen auf der gesamten Oberfläche der Innenwände der Kanäle erleichtert wird. Nach dem Eintauchen in die geschäumte Aufschlammung oder nach dem Aufschäumen der Aufschlammung anschließend an das Eintauchen des organischen porösen Körpers in diese kann der poröse Körper aus organischem Material mit Hilfe eines Zentrifugalabscheiders behandelt oder durch eine Walzenanordnung geführt werden, um die Menge der an den Wänden der Porenkanäle haftenden Aufschlammung zu regeln. Selbst wenn jedoch erfindungsgemäß eine solche Zentrifugal- oder Quetschbehandlung durchgeführt wird, wird der Schaum aus der Aufschlammung in Kanälen zurückgehalten, so daß eine übermäßige Entfernung der Aufschlammung, die sonst bei den bekannten Verfahren beobachtet wird, vermieden wird. Obwohl der aus der Aufschlammung gebildete Schaum unter Ausbildung eines kontinuierlichen Blasenfilms, der die Wände der Kanäle bedeckt, miteinander kombiniert wird und ein Teil des Schaums der mit der Oberfläche der Wände in Kontakt kommt, aufbricht, wobei er, wie vorstehend erwähnt, an den Wänden anhaftet, wird in dieser Stufe noch kein kontinuierlicher Film ausgebildet, der innig an den Wänden der Kanäle anhaftet. Der gesamte Schaum bricht in der nachstehenden Heizstufe auf, in der das Dispersionsmedium der

130065/0941



3123460

- 12 -

Aufschlammung verdampft wird und amorphes Calciumphosphat an den Innenwänden der Porenkanäle anhaftet, so daß eine kontinuierliche Netzstruktur aus Calciumphosphat gebildet wird.

Das den porösen Trägerkörper bildende organische Material wird durch Erhitzen im allgemeinen bei etwa 500°C unter Ausbildung von Rauch zersetzt, wobei eine Netzstruktur aus amorphem Calciumphosphat zurückbleibt. Vor der Heizstufe kann der Schaum durch Behandlung mit Ätherdampf oder durch Behandlung mit Ultraschall zerbrochen werden.

Durch Erhitzen des amorphen Calciumphosphats auf eine Temperatur von mehr als 800°C tritt eine Umlagerung der Kristallstruktur ein, wobei das amorphe Calciumphosphat thermisch in tertiäres Calciumphosphat umgelagert wird. Durch diese Umlagerung der Kristallstruktur wird die Sinterung weiter gefördert, so daß tertiäres Calciumphosphat mit höherer Festigkeit erhalten wird. Außerdem wird erfindungsgemäß ein poröses organisches Material mit endlosen Porenkanälen verwendet, so daß die Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat, die durch die Anwendung des organischen Materials ausgebildet wird, einen großen Oberflächenbereich aufweist. Der Wasseranteil wird daher ausreichend verdampft, wobei ein Sinterkörper aus tertiärem Calciumphosphat mit hoher Festigkeit gebildet wird. Wenn auch der obere Grenzwert der Sinterungstemperatur nicht kritisch ist, vorausgesetzt, daß das Calciumphosphat nicht zersetzt oder geschmolzen wird, sollte vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen vorzugsweise die Sinterungstemperatur niedriger als 1400°C sein.

Zu Beispielen für bevorzugte organische poröse Körper mit endlosen und feinen Porenkanälen, die für die Zwecke der Erfindung verwendet werden können, gehören Polyurethan-Schaumstoffe und Schaumstoffe aus Vinylpolymeren. Es ist

130065/0941



3123460

-13-

erwünscht, daß die Querschnittsabmessungen der Porenkanäle der organischen porösen Körper im Bereich von 0,05 bis 1,5 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,7 mm, liegen. Wenn der Querschnitt in irgendeinem Teil der Kanäle weniger als 0,05 mm beträgt, so besteht in einem solchen Teil die Tendenz, daß er durch die Aufschlammung von Calciumphosphat verstopft wird.

Wenn im Gegenteil der Querschnitt in irgendeinem Teil der Kanäle 1,5 mm überschreitet, wird die Festigkeit des entsprechenden Teils des fertigen porösen Körpers aus Calciumphosphat auf einen unzufriedenstellenden Wert erniedrigt.

Zu Schaumbildnern, die der Aufschlammung aus amorphen Calciumphosphat zugesetzt werden, gehören oberflächenaktive Mittel mit Schaumbildungseigenschaften. Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten oberflächenaktiven Mittel umfassen anionische oberflächenaktive Mittel, kationische oberflächenaktive Mittel, nichtionische oberflächenaktive Mittel und in nicht-wässrigen Dispersionsmedien wirksame oberflächenaktive Mittel.

Zu den anionischen oberflächenaktiven Mitteln gehören Seifen von Fettsäuren, wie Natriumlaurat, Natriummyristat und Natriumoleat, Alkylsulfate, wie Natriumdeocylsulfat und Natriumhexadecylsulfat, und geradekettige Alkylbenzolsulfate.

Zu geeigneten kationischen oberflächenaktiven Mitteln gehören quaternäre Ammoniumsalze, wie Benzyldimethylalkylammoniumchlorid und Dodecyldimethylbenzylammoniumbromid, sowie Aminsalze bzw. Amide, wie Diäthylaminoäthyloleylamid. Zu nichtionischen oberflächenaktiven Mitteln gehören Polyoxyäthylenalkyläther, wie Äthylenoxid-Additionsprodukte von Laurylalkohol, Stearylalkohol und Cetylalkohol, Polyoxyäthylen-sorbitan-monoalkylester, wie Sorbitan-monolaurat-polyglycoläther und Sorbitan-

130065/0941

X

3123460

- 14 -

monocleat-polyglycoläther, sowie Zuckerester.
Zu in nicht wässrigen Dispersionsmedien aktiven ober-
flächenaktiven Mitteln gehören Fettsäure-dodecylammonium-
verbindungen und Natrium-dioctylsulfosuccinat.

Der mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens erhält-
liche Keramik-Sinterkörper ist ausreichend fest für
praktische Anwendungszwecke und besitzt in dem gesamten
porösen Körper gleichförmig verteilte endlose und feine
Poren, wobei die Querschnittsabmessungen in jeder Richtung
jeder dieser Poren im Bereich von 0,03 bis 1,3 mm liegen
und die Porosität des porösen Körpers im Bereich von
70 bis 97 % liegt. Der mit Hilfe des erfindungsgemäßen
Verfahrens erhaltene poröse Körper aus Calciumphosphat
kann nicht nur als Filter und als Träger für Katalysatoren
eingesetzt werden, sondern eignet sich auch für biologische
Anwendungszwecke einschließlich zur Anwendung als Träger
für Kulturmedien zur Züchtung von Mikroorganismen oder
lebenden Zellen oder als Implantationsmaterial zum Füllen
von Defekten oder Hohlräumen in Knochen oder zur Substi-
tution von entfernten Knochen.

Die Erfindung wird nachstehend ausführlicher unter Bezug-
nahme auf die folgenden Beispiele beschrieben.

Beispiel 1

Lösungen von Phosphorsäure wurden tropfenweise zu Suspen-
sionen von Calciumhydroxid gegeben und der pH-Wert des
Reaktionsgemisches wurde eingestellt, wobei Lösungen von
amorphem Calciumphosphat hergestellt wurden, deren Mol-
verhältnis (Atomverhältnis) von Calcium zu Phosphor 1,30,
1,50 bzw. 1,58 betrug. Jede dieser Lösungen wurde ent-
wässert und getrocknet, um pulverförmiges Calciumphosphat
herzustellen, welches dann fein pulverisiert wurde. Jedes

130065/0941

X

3123460

der erhaltenen Pulver wurde mit Wasser vermischt, um Calciumphosphataufschlammungen A, B und C herzustellen. Gesondert davon wurden Calciumhydrogenphosphat und Calciumcarbonat in einem vorbestimmten Mengenverhältnis miteinander vermischt und das Gemisch wurde zwei Stunden unter Bildung von tertiärem Calciumphosphat bei 1300°C kalziniert. Das so erhaltene tertiäre Calciumphosphat wurde mit Wasser vermischt und in eine Kugelmühle (pot mill) gegeben, wo es einen Tag lang pulverisiert wurde. Auf diese Weise wurde die Aufschlammung von tertiärem Calciumphosphat D erhalten.

1 Gew.-Teil Polyoxyäthylen-sorbitan-monolaurat wurde zu 100 Gew.-Teilen jeder der vorstehend erhaltenen Aufschlammung als Schaumbildner zugesetzt. Ein Polyurethan-Schaumstoff mit endlosen Porenkanälen, deren durchschnittliche Querschnittsabmessung 0,5 mm betrug, wurde in jede der Aufschlammungen eingetaucht. Der Schwamm wurde in jeder Aufschlammung wiederholt zusammengepreßt und expandieren gelassen, um zu ermöglichen, daß die Aufschlammung in die Kanäle eindrang und dort geschäumt wurde. Jeder der mit der jeweiligen Aufschlammung getränkte Schaumstoffe wurde einen Tag lang bei 100°C getrocknet und danach zwei Stunden bei 1100°C gesintert, um durch das Erhitzen das Polyurethan zu zersetzen und gleichzeitig das Calciumphosphat unter Bildung eines porösen Sinterkörpers zu sintern.

Die aus den Aufschlammungen A, B und C erhaltenen porösen Sinterkörper hatten endlose Poren (durchschnittlicher Porenquerschnitt : 0,35 mm, Porosität : 90 %) und enthielt nur wenige geschlossene Zellen. Durch Aufnahme des Röntgenbeugungsbildes wurde gefunden, daß fast alle Teile der aus den Aufschlammungen A und B erhaltenen porösen Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat bestanden und daß mehr als 50 % der aus Aufschlammung C gebildeten porösen Netzstruktur aus tertiärem Calciumphosphat bestand. Jedoch

130065/0941

X

3123460

- 16 -

die aus Aufschlammung D erhaltene poröse Netzstruktur wurde durch das Sintern nicht geschmolzen, wenn sie auch ein ähnliches Aussehen hatte wie die Netzstruktur, die aus den Aufschlämmungen A, B und C erhalten wurden. Die aus Aufschlammung D erhaltene poröse Netzstruktur hatte unzufriedenstellende Festigkeit für praktische Anwendungszwecke und zerbrach beim Anfassen mit den Fingern.

Beispiel 2

Eine Lösung von Calciumnitrat wurde mit wässrigem Ammoniak vermischt, um ihren pH-Wert auf 9 einzustellen, wonach Ammoniumphosphat zugesetzt wurde, bis das Atomverhältnis von Calcium zu Phosphor einen Wert von 1,50 erreichte. Das Gemisch wurde entwässert und ausreichend mit Wasser gewaschen, wobei pulverförmiges amorphes Calciumphosphat erhalten wurde, welches dann mit Wasser vermischt wurde, um Aufschlammung A zu bilden. Zu 100 Gew.-Teilen dieser Aufschlammung A wurde 0,5 Gew.-Teil des gleichen Schaumbildners wie in Beispiel 1 zugesetzt, um Aufschlammung B auszubilden.

Ein Schaumstoff aus einem Polyvinyl-Polymeren mit endlosen Porenkanälen, deren durchschnittlicher Querschnitt 0,1 mm betrug, wurde in jede der Aufschlämmungen A und B eingetaucht. Die Schaumstoffe wurden in jeder Aufschlammung wiederholt zusammengepreßt und dann expandieren gelassen, um zu ermöglichen, daß die Aufschlammung in die Kanäle eindrang. Durch die wiederholten Kompressions- und Expansionsvorgänge wurde die Aufschlammung B in den Kanälen des porösen Körpers aus dem Polyvinyl-Polymeren aufgeschäumt.

Nach der eintägigen Trocknung bei 100°C wurde jeder der mit den Aufschlämmungen A und B getränkten Schaumstoffe (Schwämme) bei 1200°C eine Stunde lang gesintert, um das organische Material zu zersetzen und gleichzeitig die

130065/0941

X

3123460

- 17 -

Teilchen von Calciumphosphat zu sintern. Die Poren des aus Aufschlammung A erhaltenen Sinterkörpers waren aufgrund des Verstopfens durch die Aufschlammung unterbrochen. Im Gegensatz dazu waren die Poren des aus Aufschlammung B erhaltenen Sinterkörpers innerhalb des gesamten porösen Körpers kontinuierlich und dieser Körper bestand praktisch in sämtlichen Bereichen aus tertiärem Calciumphosphat.

Beispiel 3

Eine 0,5 %ige wässrige Lösung von Saponin wurde auf jeden von mehreren Polyurethan-Schaumstoffen mit endlosen Porenkanälen aufgestrichen, wobei Polyurethan-Schaumstoffe (bzw. Schwämme) verwendet wurden, deren Porenquerschnitte 3,0, 1,5 bzw. 0,4 mm betrugen. Außerdem wurde die gleiche Verfahrensweise unter Verwendung von Schaumstoffen aus Polyvinyl-Polymerem mit kontinuierlichen Porenkanälen wiederholt, deren Porenquerschnitte 0,05 bzw. 0,04 mm betrugen. Nach dem wiederholten Komprimieren und anschließenden Expandieren der Schaumstoffe, um die Innenwände der Porenkanäle durch den aggregierten Schaum zu bedecken, wurde jeder Schaumstoff mit Hilfe einer Walzenanordnung gequetscht, um überschüssige Saponin-Lösung zu entfernen. Dann wurden diese Schaumstoffe in die in dem vorhergehenden Beispiel 2 hergestellten Aufschlämmungen eingetaucht und mit der Aufschlammung getränkt, anschließend durch eine Walzenanordnung geführt, um die überschüssige Aufschlammung zu entfernen, wobei Schaumstoffe aus Polyurethan und dem Polyvinyl-Polymeren erhalten wurden, in denen die Wände der Porenkanäle mit der Aufschlammung imprägniert waren. Diese Schaumstoffe wurden eine Stunde auf 1300°C erhitzt, um das organische Material zu entfernen und gleichzeitig das anorganische Material zu sintern.

130085/0941



3123460

- 18 -

Der unter Verwendung des Schaumstoffes aus Vinylpolymerem erhaltene poröse Sinterkörper hatte kontinuierliche Porenkanäle, deren Querschnitt 0,04 mm betrug und schloß unterbrochene Bereiche ein, die den Teilen der Kanäle des organischen Schaumstoffmaterials entsprachen, die wegen der Feinheit der Kanäle nicht mit der Aufschlammung imprägniert worden sind. Dieser poröse Sinterkörper eignete sich jedoch für einige praktische Anwendungszwecke und zeigte einen durchschnittlichen Querschnitt der Poren von 0,03 mm und eine Porosität von 45 %.

Der poröse Sinterkörper, der unter Verwendung des Polyurethan-Schaumstoffes mit kontinuierlichen Porenkanälen, deren Querschnitt 3,0 mm betrug, erhalten wurde, besaß kontinuierliche bzw. endlose Poren mit einem durchschnittlichen Querschnitt von 2,19 mm und hatte eine Porosität von 98 %. Die Netzstruktur dieses porösen Körpers war schwächer als die mit anderen Proben erhaltenen, wurde jedoch als geeignet für einige Anwendungszwecke angesehen.

Die porösen Sinterkörper, die unter Verwendung der Schaumstoffe aus Polyurethan mit Porenquerschnitten von 1,5 mm bzw. 0,4 mm erhalten wurden und die porösen Sinterkörper, die unter Verwendung des Schaumstoffes aus dem Polyvinylpolymeren mit einem Porenquerschnitt von 0,05 mm erhalten wurden, besaßen kontinuierliche bzw. endlose Poren mit durchschnittlichen Porenquerschnitten von 1,01 mm, 0,3 mm bzw. 0,04 mm und hatten Porositäten von 95 %, 90 % bzw. 51 %. Die zuletzt beschriebenen drei porösen Sinterkörper zeigten ausreichende Festigkeit für jeden praktischen Anwendungszweck.

Die vorstehend beschriebenen Beispielen dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung; es ist jedoch klar ersichtlich, daß die Erfindung zahlreiche Modifikationen und Abänderungen unterworfen werden kann, die im Rahmen des fachmännischen Könnens liegen.

130065/0941

X

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY. **IMAGES ARE**
As rescanning these documents will not correct the image
problems checked, please do not report these problems to
the IFW Image Problem Mailbox. **the IFW Image**